

II-1-6- Diagrammes d'équilibres avec des réactions entre des phases solides

❖ Cas de la Transformation eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides (le point E' sur la figure II-12-).

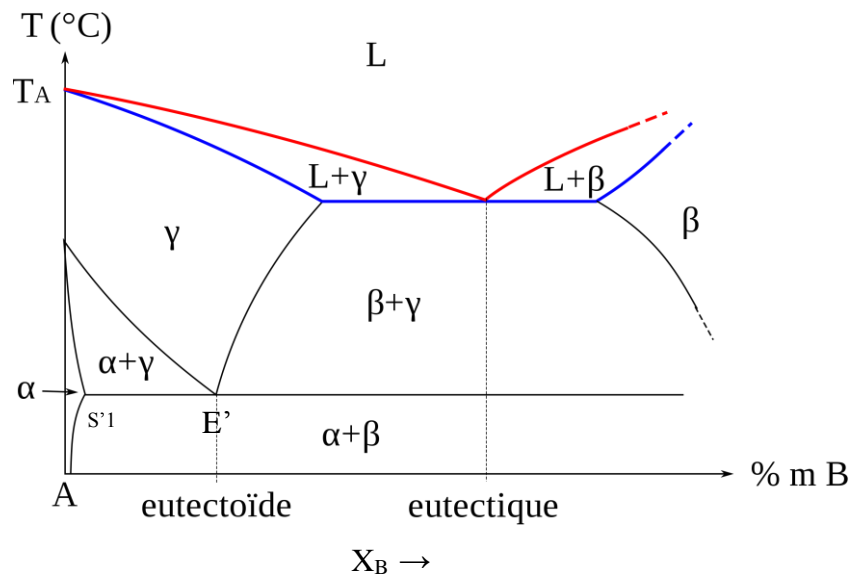
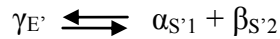
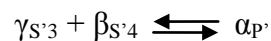


Fig. II-12-: Diagramme de phase avec un eutectique (point E) et un eutectoïde (point E').

❖ Cas de la transformation péritectoïde

Le mécanisme de la transformation péritectoïde est très ressemblant à la transformation péritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide (fig. II-13).



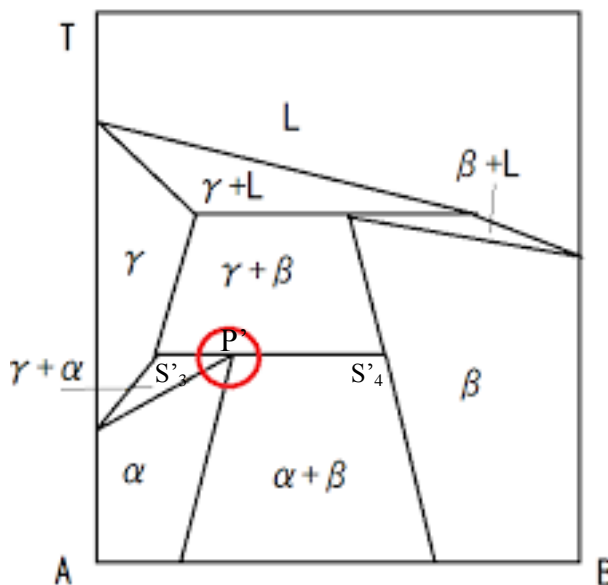


Fig. II-13 : Diagramme de phase avec un point péritectique

II-1-7- Autre cas de diagrammes de phases

❖ Transformation monotectique

La figure II-14 représente le cas d'une transformation monotectique, dont la particularité tient à l'existence d'une lacune de miscibilité, domaine où se séparent deux phases liquides non miscibles L_1 et L_2 . Cette transformation est caractérisée par la réaction suivante :

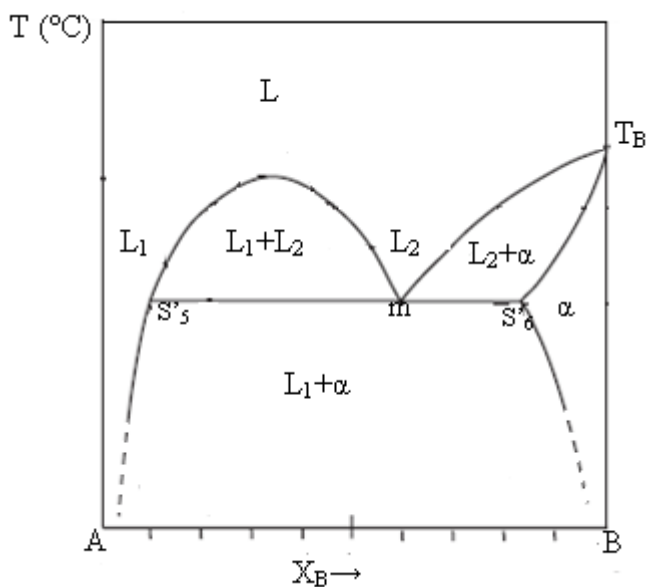
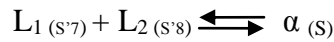


Fig. II-14 : Diagramme de phase représente une transformation monotectique.

❖ **Transformation syntectique :**

Cette transformation est caractérisée par la réaction suivante:



Dans ce type de diagramme d'équilibre, après la décomposition d'une phase liquide L en deux autres phases liquides L₁ et L₂, ces deux dernières phases donnent une phase solide à température constante T_s.

La figure II-15 montre une telle transformation. Les systèmes K-Zn et Na-Zn ont des diagrammes de phases contiens ce type de transformation.

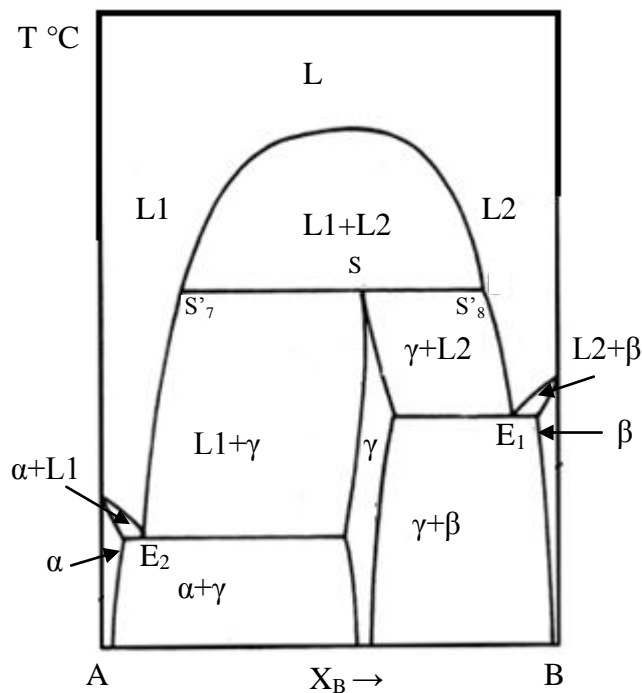


Fig. II-15 : Diagramme de phase a une transformation syntectique

❖ **Transformation métatectique :**

Il s'agit également d'un équilibre à trois phases, une phase liquide et deux phases solides. Le palier est analogue à un palier péritectique qui serait dessiné à l'envers dans l'échelle des températures. La figure II-16 illustre schématiquement cette disposition : la phase β se

transforme au refroidissement à une phase liquide et une phase solide α . On rencontre cette disposition dans le système Cu-Sn.

Cette transformation est caractérisée par la réaction suivante:

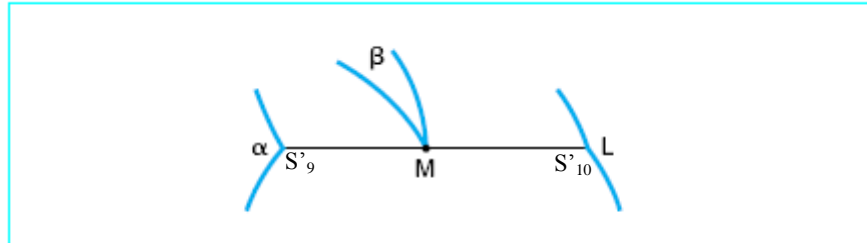
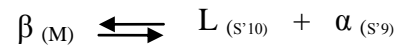


Fig. II-16 : Schéma représente un diagramme de phase dans le cas d'une transformation métatectique à trois phase α , β et L .

II- 1- Etude expérimentale de diagrammes de phases

II-1-1- Introduction

Les diagrammes de phases sont des représentations, dans le plan isobare (T, X) (température - composition), de la constitution physico-chimique d'un alliage dans son état thermodynamique d'équilibre. Il fournit en fonction de la température la nature, la composition chimique et les fractions massiques des phases en présence pour un alliage de concentration déterminée. Les diagrammes de phases décrivent les équilibres : liquide ↔ solide et solide ↔ solide qui régissent la solidification des alliages. Il y a méthodes complémentaires plus pratique qui permet de donner des informations globales sur le type de ces réactions physiques et chimiques entre les matériaux comme :

- La diffraction des rayons X (détermination de paramètre de réseau et la structure de la phase).
- Etude de variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration dans une phase homogène à température donnée.
- L'observation optique ou électronique.
- Les traitements thermiques (ou la méthode de trempe)
- La dilatation thermique.
- L'analyse thermique qui est la méthode la plus pratique.

II-2-2- Courbe de solidification d'un alliage A-B

On prépare un certain nombre d'échantillons avec des masses connus. Un échantillon est ensuite placé dans une étuve qui le porte à l'état liquide. Puis on étudie sa courbe d'analyse thermique, les deux changements de pente fournissent les points de diagramme de phase isobare, ainsi de proche en proche, on construit l'ensemble des courbes du liquidus et de solidus. Lors d'un refroidissement, le passage d'une phase à une autre provoque un fort dégagement d'énergie (chaleur latente de solidification) qui ralentie la diminution de la température et on observe sur la courbe d'analyse thermique (Fig. II-17) une bosse (expansion). Pour les transformations qui sont fait à température constante (eutectique), ces réactions apparaissent sur les courbes d'analyse thermique par un palier.

La courbe théorique représentée dans la figure II-17 pour un échantillon qui ne donne aucune transformation de phase a une équation :

$$T = T_0 e^{\left(\frac{-Kt}{c}\right)}$$

Où K : un constante

T_0 : la température initiale

C : la capacité calorifique

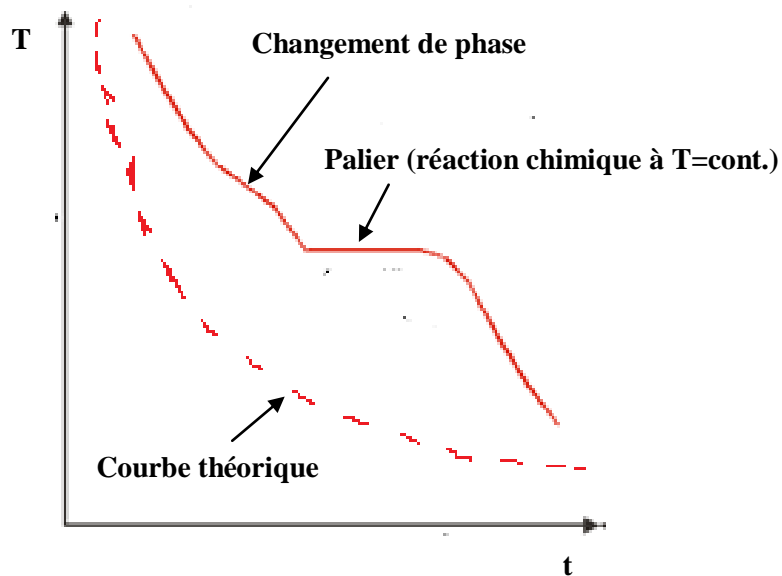


Fig. II-17 : Courbe de solidification d'un alliage A-B.

Étudions quelques cas de transformations subies par les alliages A-B pour des refroidissements lents depuis l'état liquide de façon à ce que l'équilibre soit constamment réalisé et que l'homogénéité de chacune des phases soit atteinte à chaque instant. Les figure micrographie présentent dans les figures : II-18, II-19, II-21, II-22 obtenus au cours de l'étude de diagramme de phase Pb-Sn en travaux pratiques de métallurgie de promotion des étudiants de l'année 2013 / 2014.

II-2-3- Diagramme de phase a un point eutectique

- **Alliages tels que $0 \leq X \leq X_{S1}$**

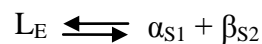
La verticale sur le diagramme d'équilibre caractéristique de ces alliages ne traverse pas le palier eutectique et ils ne sont donc pas concernés par la transformation eutectique (fig. II-18). Au cours du refroidissement, l'alliage subit les transformations suivantes :

- $T > T_c$: l'alliage est à l'état liquide à la composition homogène X.
- $T = T_c$: ce point correspond au début de la solidification, les premiers cristaux de la phase solide α formés ont une composition X (α_1) qui correspond à la composition de liquide X (l_1).
- $T_c < T < T_1$: la proportion de la phase solide α croît au détriment de celle du liquide.
- $T = T_1$: ce point correspond à la fin de la solidification, les dernières gouttes de liquide ont la composition X (l_2). L'intervalle $[T_c-T_1]$ s'appelle intervalle de solidification.
- $T = T_2$: l'alliage est à l'état solide d'une composition X (α_3), ce point correspond à la limite de solubilité de B dans A où on note la précipitation de la phase β (c'est-à-dire l'excès de B donne naissance à une solution solide β).
- $T < T_2$: Il y a une augmentation de pourcentage de la phase β dont leur proportion peut être déterminé grâce à la règle des segments inverses appliquée au domaine biphasé $\alpha + \beta$.

- **Alliages tels que $X = X_E$**

La composition de l'alliage est égale à celle du point eutectique : c'est l'alliage eutectique (fig. II-19).

- $T > T_E$: l'alliage est à l'état liquide à la composition homogène X.
- $T = T_E$: deux nouvelles phases solides $\alpha_{(S1)}$ et $\beta_{(S2)}$ apparaissent par germination à partir du liquide suivant la réaction :



A ce point il y a trois phases : la phase liquide et les deux phases solides α et β .

- $T < T_E$: la composition et la proportion des deux phases α et β de l'alliage eutectique évoluent selon la règle des segments inverses.

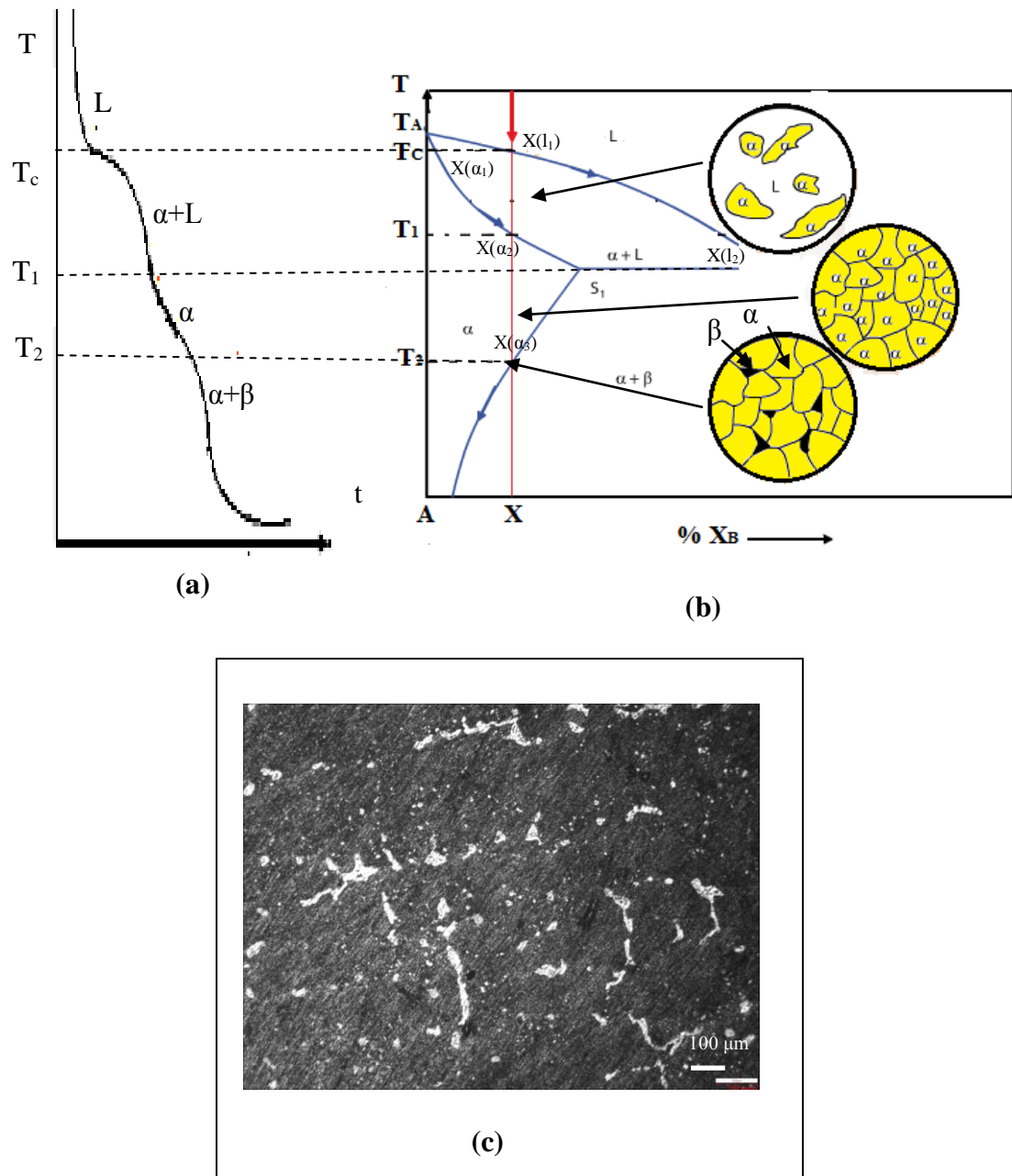


Fig. II-18 : Cas d'un diagramme a un point eutectique : solidification d'un alliage de composition X telle que $0 \leq X \leq X_{S1}$

- (a) courbe de refroidissement du même alliage
- (b) partie de diagramme de phase contient l'alliage de composition X
- (c) micrographie de l'alliage Pb-3 % mass. Sn refroidit jusqu'à l'ambiante

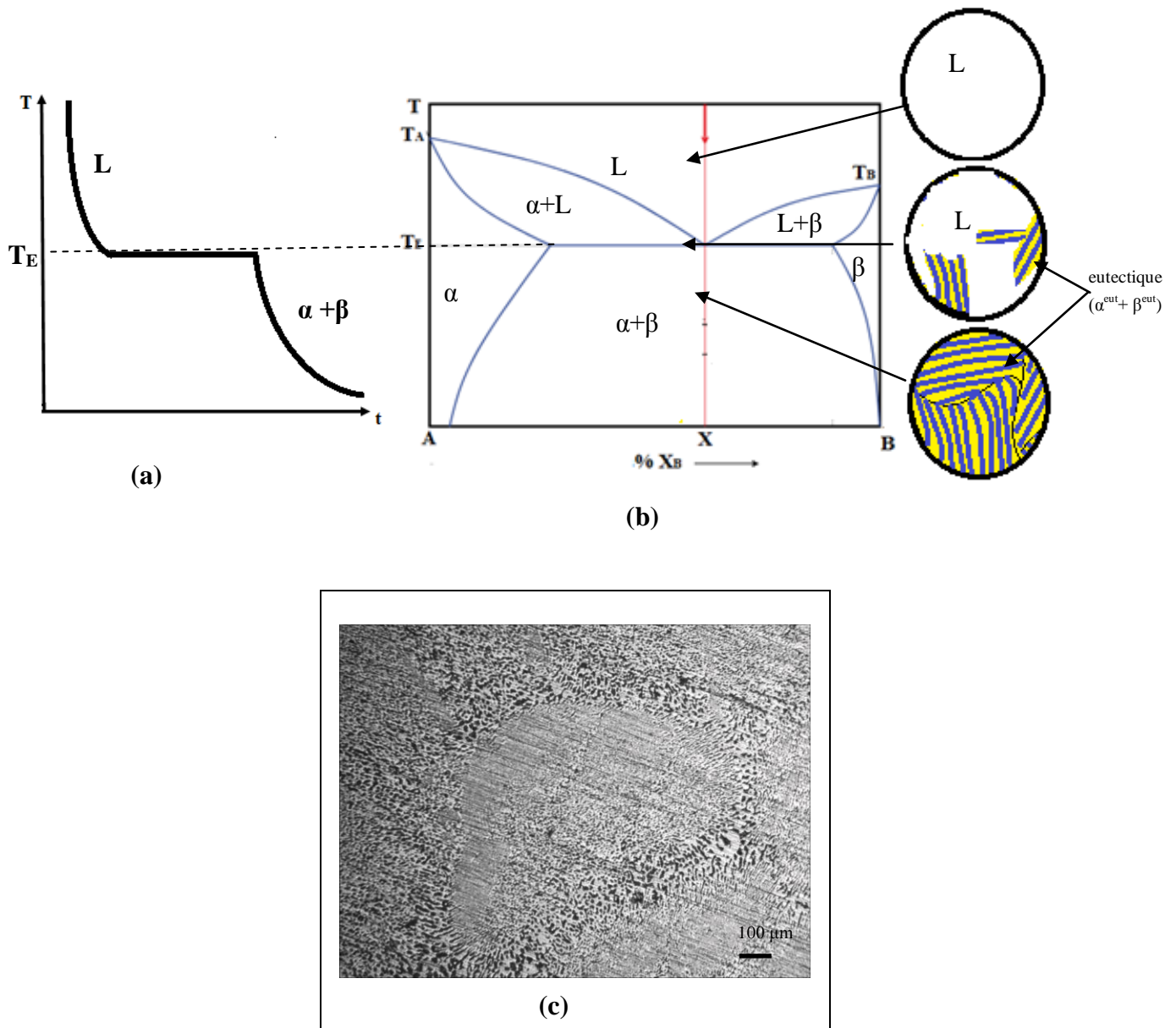


Fig. II-19 : Cas d'un diagramme a un point eutectique : solidification d'un alliage de composition X telle que $X = X_E$

- (a) courbe de refroidissement du même alliage
- (b) partie de diagramme de phase contient l'alliage de composition X
- (c) micrographie de l'alliage $Pb-61,9\% \text{ mass. Sn}$ refroidit jusqu'à l'ambiante

❖ Mécanisme de solidification de l'alliage eutectique ($X=X_E$)

Pendant la réaction eutectique, deux solides, l'un pauvre et l'autre riche en soluté, se forment à partir d'un liquide de composition homogène X_E . Au niveau de l'interface de solidification dans le liquide, il doit donc se produire une redistribution du soluté. Ainsi, si un germe de solide α , de composition $X_{S1} < X_E$ apparaît dans le liquide, il devra rejeter du soluté dans le liquide, favorisant ainsi l'apparition d'une phase β , de composition $X_{S2} > X_E$, dans son voisinage. La formation de cette phase β appauvrit le liquide avoisinant en soluté, favorisant ainsi à son tour la formation de nouveaux germes α . Cette transformation, schématisée à la figure II-20, se produit par un mécanisme coopératif de croissance simultanée des deux phases α et β .

Ce mécanisme de formation explique le fait que la microstructure eutectique soit un mélange intime et souvent régulier des deux phases dont il est constitué. Selon les conditions de solidification, la nature du système et son niveau d'impuretés, un constituant eutectique peut avoir plusieurs types de morphologie : structures en lamelles, en bâtonnets, en globules ou aciculaire comme on a indiqué précédemment.

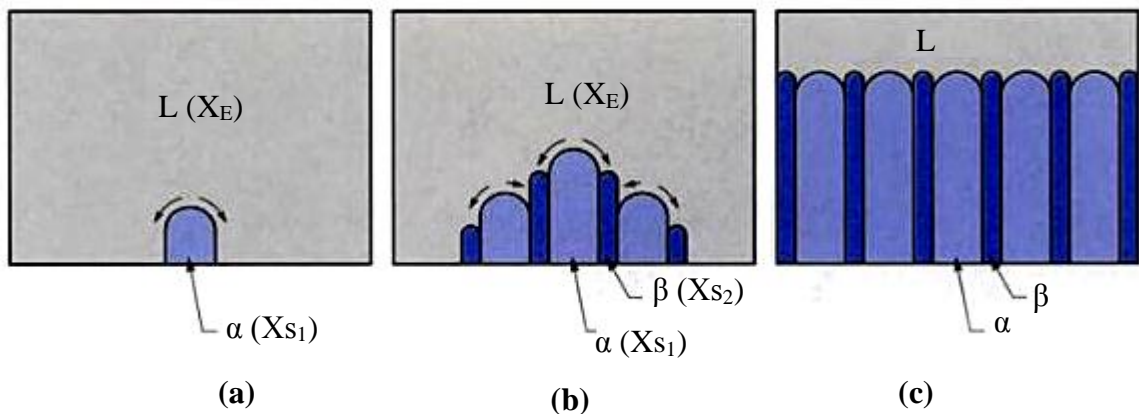


Fig. II-20 : Schéma de la formation et de la croissance d'un constituant eutectique [15] :

- (a) formation, au sein du liquide de composition X_E , d'un germe de la phase α de composition X_{S1} . les flèches représentent le rejet du soluté devant le germe α
- (b) croissance latérale de l'eutectique par formation de la phase β ,
- (c) croissance plane du front de solidification

- **Alliages tels que $X_{S1} < X < X_E$ (alliage hypoeutectique)**

Ces alliages sont appelés alliages hypoeutectiques et leur refroidissement depuis l'état liquide peut être décrit de la manière suivante (fig. II-21) :

- $T = T_c$: ce point correspond au début de la solidification, les premiers cristaux de la phase solide α formés ont une composition $X (\alpha_1)$.
- $T = T_E + \varepsilon$: l'alliage est biphasé, il est constitué de cristaux de la phase α de composition chimique $X (s_1)$ et de liquide eutectique de composition X_E . Les grains de la phase α formés avant l'eutectique sont dites proeutectiques.
- $T = T_E$: la solution solide proeutectique ne subit aucune transformation. Seul le liquide eutectique subit la transformation isotherme : $L_E \rightleftharpoons \alpha_{S1} + \beta_{S2}$
- $T = T_E - \varepsilon$: l'alliage est biphasé, il comporte des cristaux de la phase α de composition chimique $X (s_1)$ et des cristaux de la phase β de composition chimique $X (s_2)$ (c'est l'eutectique) ainsi que des grains de la phase α proeutectique.

- **Alliages tels que $X_E < X < X_{S3}$ (alliage hypereutectique)**

Ces alliages sont appelés alliages hypereutectiques et leur description est similaire à celle des alliages hypoeutectiques (Fig. II-22-), où la phase qui est formée avant la formation de l'eutectique c'est la phase β proeutectique.

II-2-4- Triangle de TAMMAN

On mesure sur la courbe d'analyse thermique la durée du palier eutectique que l'en reporte verticalement à partir de la température de l'eutectique sur chaque état étudiée (fig. II-23) les points obtenus appartiennent aux cotés d'un triangle dite *triangle de Tamman*, dont l'abscisse du troisième sommet nous donne l'état de l'eutectique.

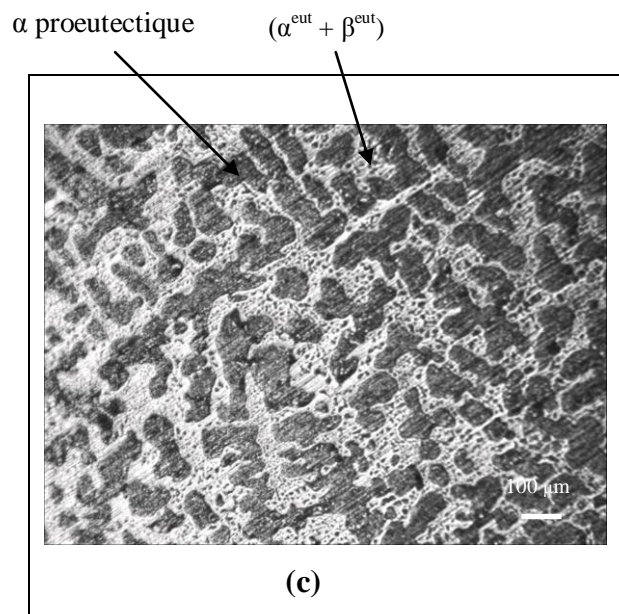
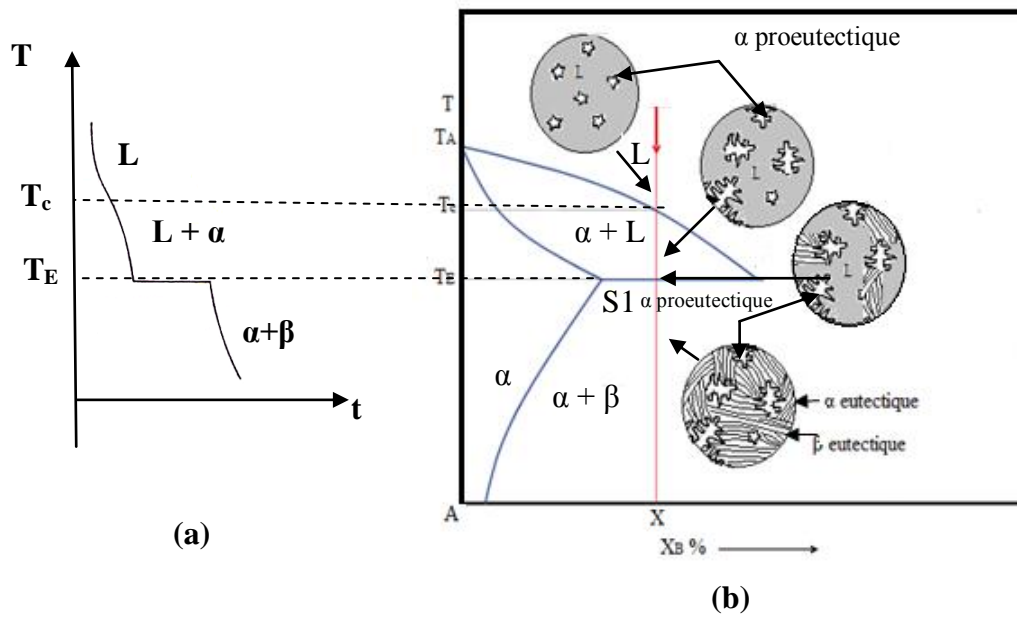


Fig. II-21 : Cas d'un diagramme à un point eutectique : solidification d'un alliage de composition X telle que $X_{S1} \leq X \leq X_E$

- (a) courbe de refroidissement de cet alliage
- (b) partie de diagramme de phases contenant l'alliage hypoeutectique
- (c) micrographie d'un alliage hypoeutectique Pb-35 % mass. Sn

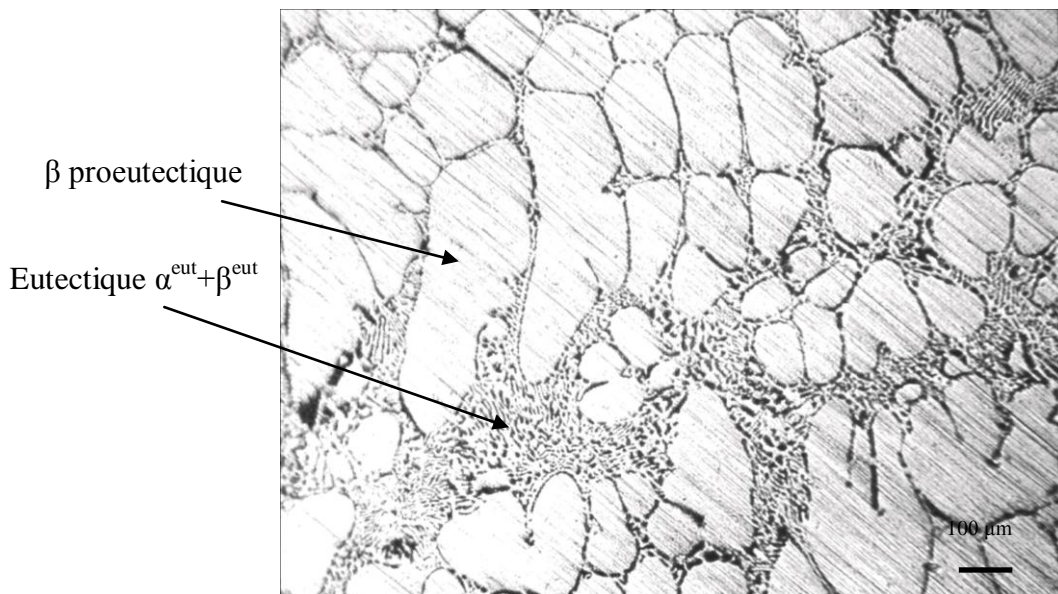


Fig. II-22 : Alliage hypereutectique Pb-84 % mass. Sn

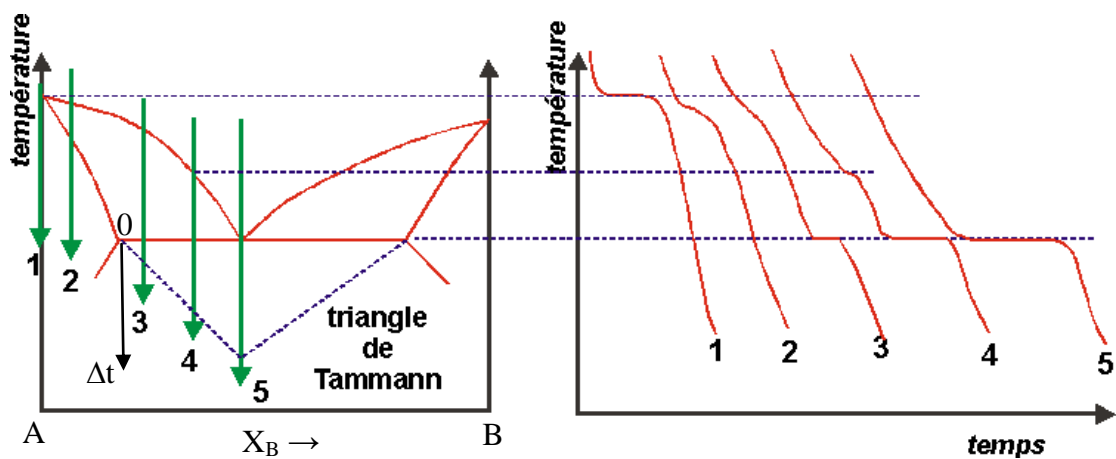
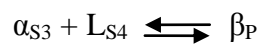


Fig. II-23 : Principe de tracer le triangle de TAMMANN

II-2-5- Diagramme de phases a un point péricitectique

Une transformation péricitectique implique la transformation d'une phase solide et d'une phase liquide en une nouvelle phase solide unique de composition parfaitement définie cette réaction peut s'écrire :



❖ Mécanisme de la transformation péritectique

Le déroulement de la réaction péritectique a été observé expérimentalement en solidification dirigée sur un alliage Cu-70% mass. Sn. Dans les premiers stades de la solidification, les trois phases restent en contact, et la croissance de β s'accompagne de la dissolution de la phase α .

Le premier stade de la croissance péritectique (réaction péritectique), se termine lorsque la couche β entoure complètement la phase primaire α . Peut alors commencer le second stade de la croissance péritectique correspondant à l'épaississement de la couche β entre α et le liquide (transformation péritectique).

La transformation péritectique étant définie comme l'épaississement de la couche β entre la phase primaire α et le liquide, elle s'opère donc par un mécanisme de diffusion à travers la couche β . La figure II-24 de (a) à (c) montre le développement de la microstructure au cours de solidification d'un alliage péritectique (représenté par un verticale sur la figure II-24)

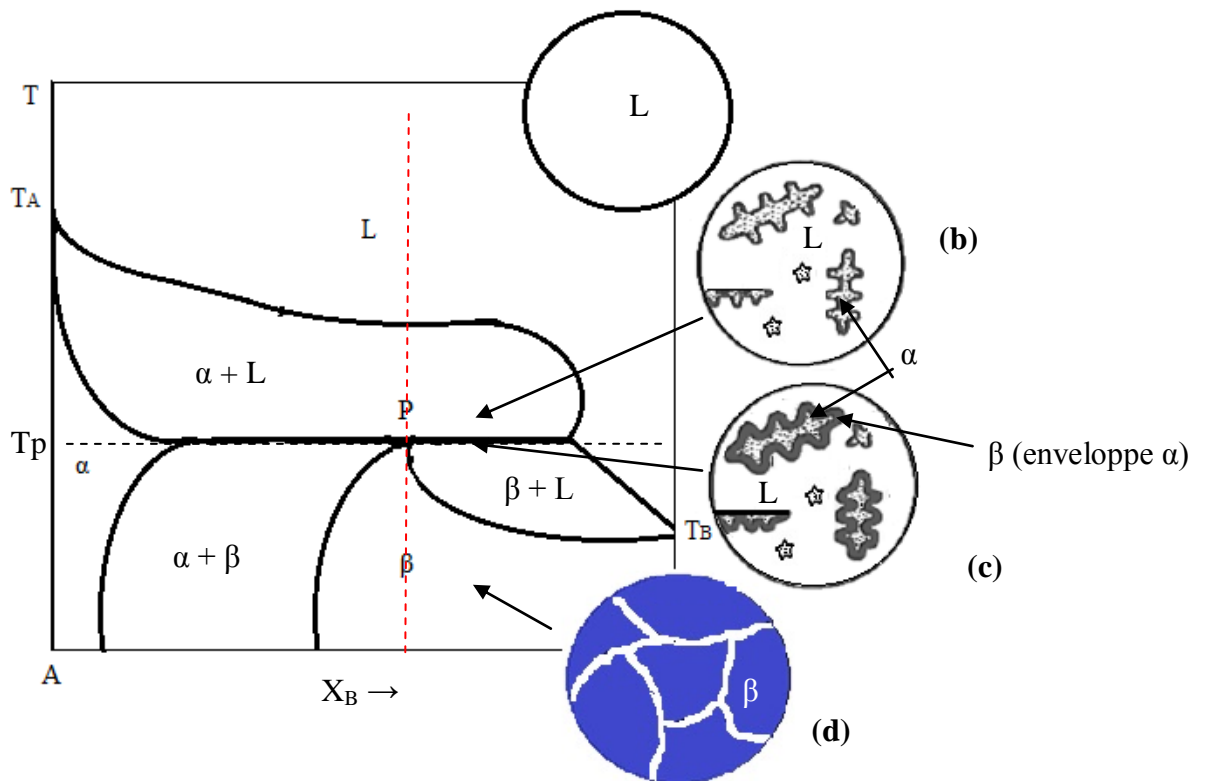


Fig. II-24: Schéma de la formation et de la croissance d'un alliage péritectique :

- (b) formation de la phase α au dépend de la phase liquide L
- (c) formation de la phase β au dépend de la phase α (β enveloppé α) et de la phase liquide.
- (d) développement de la phase β

La figure II-25 représente des courbes de refroidissement typiques des trois différents alliages appartenant d'un diagramme a un point péritectique.

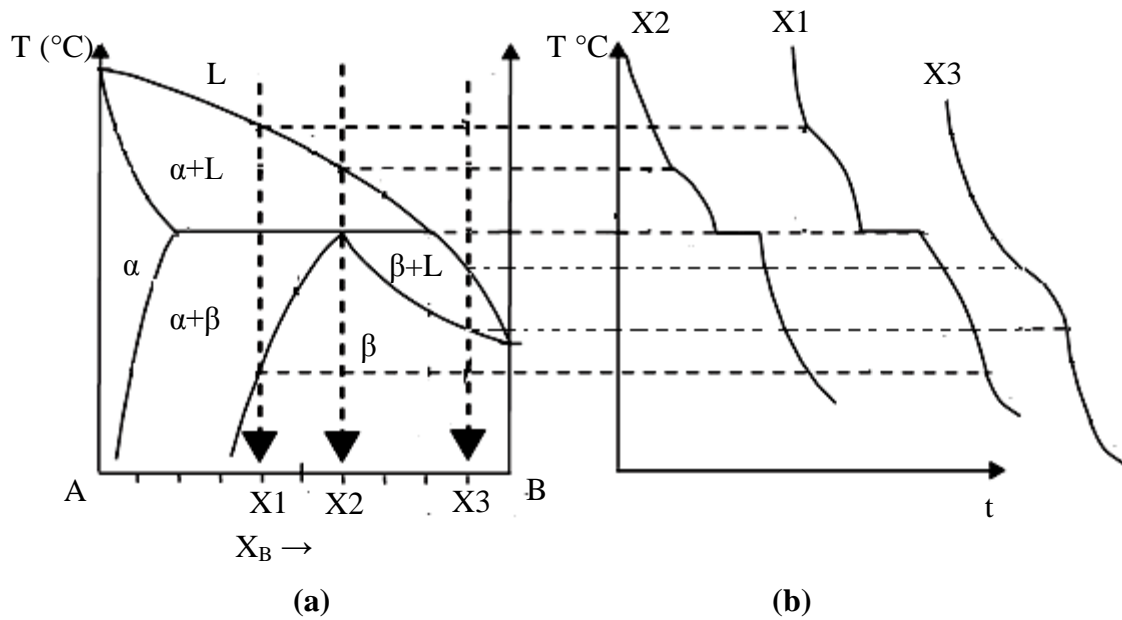


Fig. II-25 : (a) diagramme de phase a une transformation péritectique
(b) courbes de refroidissement de trois différents alliages.